TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

ÉMILE ANDRÉ

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
PHARMACIEN DES HÔPITAUX (HOSPICE DE LA SALPÊTRIÈRE)

PARIS
IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL
L. MARETHEUX, Directeur
1, RUE CASSETTE, 1

1926

Membre de l'Académie de Médecine
Respectueux hommage
André

TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

ÉMILE ANDRÉ

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
PHARMACIEN DES HÔPITAUX (HOSPICE DE LA SALPÊTRIÈRE)



PARIS
IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL
L. MARETHEUX, Directeur
1, RUE CASSETTE, 1

1926

INTRODUCTION

Parler de soi est une épreuve pleine d'embûches, et celui qui l'imagina ne manquait ni d'humour, ni de finesse. Sans doute estimait-il, avec les philosophes de l'Antiquité, que la connaissance de soi-même est la plus difficile à acquérir et qu'on doit la tenir pour la suprême sagesse. Je m'y essaierai en toute simplicité.

*
* *

En arrivant à Paris, en 1899, l'élève en pharmacie que j'étais avait l'intention bien arrêtée de poursuivre son instruction au delà de la conquête du diplôme donnant droit à tenir officine.

En janvier 1900, M. Charles Moureu, récemment nommé agrégé à l'Ecole Supérieure de Pharmacie, inaugurait son enseignement par une série de conférences préparatoires au cours de chimie organique. Sa parole enthousiaste et la clarté de son exposition eurent une influence décisive sur l'orientation de mes études. Et c'est à lui que je m'adressai lorsque, mes derniers examens passés, je voulus m'initier aux méthodes de la chimie organique.

Mais il faut avant tout vivre. Les fonctions d'interne en pharmacie que je remplissais à l'hôpital de la Maternité ayant pris fin en 1905, j'entrai comme chimiste chez un de mes parents, M. Alexandre André, directeur de la Société anonyme A. André fils pour l'importation des huiles de graissage. Il me traita toujours avec bonté et affection, et il sut faire naître en moi des sentiments de gratitude durable. Le service des analyses que je devais assurer, très lourd, ne me laissait que de rares loisirs pour

la science. Néanmoins, je pus préparer le concours de pharmacien des hôpitaux et entreprendre, sous la direction de mon maître, M. le Professeur Moureu, des travaux sur les composés acétyléniques, que je présentai comme thèse de doctorat ès sciences physiques en 1912, et qui furent suivis peu après de recherches thermochimiques approfondies sur les mêmes substances.

Je quittai l'industrie en 1913. Les huit années que j'y avais passées n'avaient pas été perdues pour mon instruction scientifique. Pour résoudre les problèmes d'analyse, souvent fort difficiles, qui m'étaient posés, aucun moyen ne me fut jamais refusé : ouvrages techniques, matériel et appareils de laboratoire, etc. Bien des fois cependant je dus me déclarer impuissant, et j'ai conscience qu'en plus d'une circonstance j'ai fourni des réponses dont l'exactitude m'apparaît aujourd'hui comme douteuse. Mais les « affaires » ont leurs nécessités, qui ne sont pas toujours compatibles avec le souci de la stricte vérité scientifique.

* * *

Services de guerre. — Je rejoignis, dès les premiers jours d'août 1914, le poste que m'assignait mon ordre de mobilisation. L'ambulance dont je faisais partie suivit, à la bataille de Charleroi et à celle de la Marne, la division d'infanterie à laquelle elle était affectée ; elle fut immobilisée au nord-ouest de Reims à la fin de septembre. Bientôt c'était la stabilisation générale du front, avec la nécessité pour l'Etat-major de s'organiser pour une guerre de longue durée. On allait s'efforcer de tirer parti de tout.

Dans les centres d'abats qui assuraient le ravitaillement des troupes en viande fraîche, tous les produits secondaires, suifs, cuirs et déchets divers, étaient perdus. Il fallait d'urgence mettre fin à ce ruineux gaspillage. La question de la récupération des corps gras des issues d'abats fut mise à l'étude par le général Franchet d'Espérey, commandant de la Ve Armée. Une Commission fut nommée ; et l'un de ses membres, mon collègue M. Hérissey, demanda que j'en fisse partie. Un service spécial, dit « centre de fabrication de graisses », fut organisé. On mit à sa disposition

l'usine d'équarrissage de la ville de Reims, qui possédait un grand autoclave, où l'on put cuire les pieds de bœuf sous pression, tandis qu'un « fondoir » était installé à Epernay pour le traitement des suifs. J'eus pendant trois ans la direction de ce service. L'usine d'équarrissage était installée à Tinqueux, près Reims. Bien que la zone, relativement tranquille au début, ait connu par la suite des périodes assez dures, on parvint sous la poussée des besoins, aux moments de grande affluence de troupes, à traiter quotidiennement jusqu'à quatre tonnes de suif et trois tonnes de pieds de bœuf.

Une grande partie des matières récupérées étaient transformées sur place en produits utiles : graisses alimentaires, graisses pour chaussures et objets de cuirs, graisses pour voitures, huiles pour mitrailleuses, etc., etc...

Il arriva que le service fut appelé à étudier la confection d'une masse combustible avec ses résidus de fabrication, auxquels on ajoutait du mazout, de la paille et de la sciure de bois. Elle était destinée à allumer des feux devant les tranchées en cas d'attaque par les gaz asphyxiants. Les essais, qui durèrent quelques mois et donnèrent de bons résultats, durent être abandonnés, parce que les feux facilitaient à l'ennemi le repérage de son tir.

Vers la fin de 1917, je dus être évacué sur l'intérieur. Le surmenage, une commotion violente consécutive à un éclatement d'obus, qui provoqua après coup des hématuries, avaient gravement atteint ma santé. La croix de la Légion d'honneur me fut décernée le 17 novembre 1917.

Au début de 1918, je fus attaché comme chimiste-conseil au service des vaccins huileux (lipo-vaccins), que dirigeait à l'Institut Pasteur le médecin principal de la marine Le Moignic. Mais je fus, après quelque temps, obligé de cesser tout travail pour prendre une longue convalescence.

*
* *

Lorsqu'au milieu de 1919 la démobilisation me rendit à la vie civile, bien précaire était encore mon état de santé. Mes forces revenant cependant peu à peu, je pris la ferme résolution

de consacrer les loisirs que me laisseraient mes fonctions de pharmacien des hôpitaux et de préparateur à la Faculté de Pharmacie, à l'étude chimique des corps gras, dont une pratique de quinze années m'avait, à de multiples points de vue, montré tout l'intérêt.

Les méthodes de travail dans l'étude chimique des graisses, l'étude particulière de certaines huiles végétales et de quelques huiles d'animaux marins, ont jusqu'ici fait l'objet de mes recherches.

Entre temps, M. le Professeur Moureu me priait d'exposer en conférences, à ses auditeurs du Collège de France, l'état actuel de la chimie des corps gras et, plus particulièrement, certaines découvertes faites à l'étranger dans cet important domaine de principes immédiats.

De son côté, M. le Professeur Simon, en qualité de président de la Société de Chimie biologique, m'invita à faire une conférence devant les membres de cette Société. Je répondis à son appel en traitant une question qui intéresse à la fois la physiologie animale et la physiologie végétale : le rôle physiologique de la fonction éthylène.

M. Dior, président de la Société de Chimie industrielle, m'ayant demandé, d'autre part, une conférence de technologie, je saisis cette occasion pour insister, devant un nombreux auditoire de praticiens, sur tout l'intérêt qu'il y aurait à reprendre dans notre pays les recherches chimiques sur les graisses, qui avaient été si brillamment inaugurées par Chevreul il y a plus d'un siècle. Ce chapitre est, en effet, à tel point délaissé chez nous que les découvertes françaises applicables à l'industrie des corps gras et aux industries annexes sont presque toujours exploitées en premier lieu à l'étranger, d'où elles nous reviennent ensuite protégées par des brevets.

Ces conférences ont rencontré dans nos milieux scientifiques et industriels une faveur particulière, et l'on m'encourage de tous côtés à les continuer. Telle est bien mon intention, certain d'ailleurs que je rassemblerai ainsi de nouveaux et précieux documents pour un Traité général des corps gras dont j'ai entrepris la composition, et trop heureux si je puis, en quelque

mesure, seconder les efforts que déploie le Professeur MOUREU, par la parole et par la plume, dans le monde savant et dans les sphères industrielles, pour créer un mouvement d'opinion qui fera revivre en France la tradition de CHEVREUL.

*
* *

Amené ainsi par les circonstances à me spécialiser dans une branche de la chimie qui ne compte en France que peu d'initiés, j'ai dû acquérir seul, par un travail persévérant, les connaissances que je possède. Les travaux que j'ai publiés, peut-être me sera-t-il permis d'en faire ici la remarque, ont le mérite d'être entièrement originaux et de n'avoir puisé leur inspiration qu'en moi-même. J'ajouterai que je possède sur le sujet une documentation considérable (plus de 20.000 fiches), sans parler d'une nombreuse collection de corps gras naturels que j'ai constituée.

Mon souhait le plus cher serait de pouvoir former quelques jeunes chimistes spécialement instruits dans le vaste champ de la chimie des corps gras. Déjà, j'en exprime ici toute ma reconnaissance, des encouragements, officiels et privés, me sont venus :

L'Office national des combustibles liquides m'a accordé récemment une subvention (15.000 francs), grâce à laquelle j'ai pu m'adjoindre un préparateur et subvenir à des dépenses de première nécessité.

Sur la suggestion de M. le Professeur GRUVEL, les Sociétés franco-norvégiennes « Gabon » et « Congo » ont bien voulu s'associer à mes travaux en m'allouant un crédit spécial (10.000 francs).

M. GRUVEL vient de me donner une nouvelle preuve de sa bienveillante estime en prélevant sur les sommes dont il disposera cette année pour son laboratoire, un crédit qui permettra à une de mes élèves, M[lle] FRANÇOIS, de continuer sous ma direction les recherches qu'elle a commencées sur les huiles de baleines et qui feront l'objet de sa thèse de doctorat ès sciences.

A diverses reprises, la Caisse des recherches scientifiques a subventionné mes travaux.

Le ministère des Colonies, enfin, a délégué deux fois dans mon laboratoire, pour y accomplir un stage d'instruction, un pharmacien-major des troupes coloniales. Le pharmacien-major Alexis, mon collaborateur actuel, a commencé l'étude des huiles retirées des graines de divers Hydnocarpus du Cambodge. On sait qu'elles constituent avec l'huile de chaulmoogra de l'Inde, un des rares remèdes de l'affreuse maladie de la lèpre, encore très répandue dans les populations indigènes de nos colonies.

On voit ainsi tout l'intérêt que dans les milieux les plus divers on attache à l'étude méthodique des matières grasses. C'est que, comme l'assure M. le Professeur Moureu parlant de Chevreul et de ses découvertes : « Dans nul domaine, science et applications ne se tiennent plus étroitement que dans cette chimie des corps gras créée par son génie. »

TITRES

GRADES UNIVERSITAIRES

1895. Bachelier ès lettres philosophie.

1903. Pharmacien de 1re classe.

1907. Licencié ès sciences physiques.
Certificat de botanique, 1901.
Certificat de chimie générale, 1902.
Certificat de chimie biologique, 1902.
Certificat de physique générale, 1907.

1912. Docteur ès sciences physiques.

FONCTIONS

Interne en Pharmacie des hôpitaux de Paris, 1900-1905.

Préparateur des Travaux pratiques de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie, 1902-1926.

Chimiste de la Société anonyme A. André fils, pour l'importation des huiles de graissage, 8, rue de la Tour-des-Dames, à Paris, 1905 à 1913.

Pharmacien des hôpitaux de Paris, 1907.

Professeur du cours de Pharmacie de l'Ecole municipale d'infirmières de la Ville de Paris (Salpêtrière), 1925.

DISTINCTIONS HONORIFIQUES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris :

1900. Concours des prix de l'Ecole, 1re mention honorable de 1re année.

1901. Concours des prix de l'Ecole, 2e prix de 2e année.

1912. Prix de fondation : Prix GOBLEY (la partie la plus importante du).

Hôpitaux de Paris :

Concours des prix de l'Internat, 1er prix de la 2e division, médaille d'argent 1902.

Premier prix de la première division, médaille d'or 1903.

Lauréat de l'Institut : Prix BERTHELOT, 1925.
Médaille BERTHELOT, 1925.

Officier d'Académie, 1910.

Officier de l'Instruction publique, 1919.

Chevalier de la Légion d'honneur 1917 (services aux Armées depuis août 1914 jusqu'à novembre 1917).

Membre de la Société chimique de France, 1904. Membre du Conseil de cette Société, 1925.

Membre de la Société chimique allemande, 1912 (démissionnaire en 1914).

Membre de la Société de Pharmacie de Paris, 1913.

Membre de la Société de Chimie biologique, 1921.

Membre de la Société de Chimie industrielle, 1922.

Membre du Comité national de Chimie institué par l'Académie des Sciences en 1920.

Membre du Comité de rédaction du *Bulletin des Sciences Pharmacologiques*, 1920.

SUBVENTIONS POUR RECHERCHES SCIENTIFIQUES

Caisse des recherches scientifiques : subvention de 5.000 francs, années 1922, 1923 et 1925.

Comité national du Pétrole (devenu Office national des combustibles liquides) 1925, 15.000 francs.

Ministère des Colonies. Subvention de 10.000 francs. 1925. Versement fait par les Sociétés franco-norvégiennes d'armement à la pêche aux cétacés, « Gabon » et « Congo ».

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

ABRÉVIATIONS

C. R. Ac. des Sc. : Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
Bull. Soc. chim. : Bulletin de la Société chimique de France.
Ann. Ch. et Phys. : Annales de Chimie et de Physique.
Chim. Ind. : Chimie et Industrie.
Bull. Mus. H. N. : Bulletin du Museum national d'Histoire naturelle.
Bull. Soc. chim. biol. : Bulletin de la Société de chimie biologique.
Bull. Sc. pharm. : Bulletin des sciences pharmacologiques.
J. de Ph. et Ch. : Journal de Pharmacie et de Chimie.

1. Sur les causes d'erreurs que quelques médicaments et aliments apportent dans le dosage des composés xanthouriques. *J. de Ph. et de Ch.* [6e S.], t. **15**, p. 522 (1902).

2. Sur les cétones acétyléniques. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **151**, p. 75 (1910) ; *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. **9**, p. 192 (1909).

3. Préparation des carbures acétyléniques vrais cycliques de formule générale $C^6H^5(CH^2)^nC \equiv CH$. *Bull. Soc. chim* [4e S.], t. **9**, p. 176 (1911).

4. Combinaisons des amines avec les cétones acétyléniques. Préparation d'amino-cétones éthyléniques β substituées. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **152**, p. 525 (1911) ; *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. **11**, p. 41 (1912).

5. Nouvelle méthode d'obtention des β dicétones. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **152**, p. 1488 (1911) ; *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. **11**, p. 87 (1912).

6. Action de l'hydrazine sur les amino-cétones éthyléniques β substituées. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **155**, p. 52 (1912); *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. **13**, p. 137 (1913).

7. Thermo-chimie des composés acétyléniques (En collaboration avec M. le Professeur Moureu). *C. R. Ac. des Sc.*, t. **157**, p. 395 (1913); *Ann. Ch. et Phys.* [2e S.], t. **30**, p. 113 à 145 (1914).

8. Recherches sur quelques composés acétyléniques. *Ann. Ch. et Phys.* [8e S.], t. **29**, p. 540 à 597 (1913).

Août 1914 à fin 1919. Mobilisation aux armées ou convalescence.

9. Sur la détermination de l'indice d'acétyle des matières grasses. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **172**, p. 984; *Bull. Soc. chim.*, [4e S.], t. **29**, p. 745 (1921).

10. Contribution à l'étude des huiles de pépins de raisin. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **172**, p. 1296 (1921).

11. Contribution à l'étude des huiles de pépins de raisin. [2e Note]. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **172**, p. 1413 (1921).

12. Contribution à l'étude des huiles de pépins de raisin. Étude des acides gras solides. Méthode de séparation des acides stéarique et palmitique. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **175**, p. 107 (1922).

13. Sur la séparation de l'oléate et du linoléate de méthyle par distillation fractionnée. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **176**, p. 687 (1922).

14. Sur les acides-alcools contenus dans une huile de pépins de raisin. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **176**, p. 843 (1923).

15. Sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques. *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. **31**, p. 98 (1922) et t. **33**, p. 1641 (1923).

16. Sur le dosage du sulfure de carbone par iodométrie. *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. **33**, p. 1677 (1923).

17. Sur la nécessité d'établir une définition plus rigoureuse et plus précise des indices chimiques des corps gras. Valeur des renseignements que nous fournit leur détermination. *Chim. et Ind.*, numéro spécial, mai 1924, p. 503.

18. Sur l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique. *C. R. Ac. des Sc.*, t. 178, p. 1189 (1924) ; Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins. Sur l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique. *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. 35, p. 857 (1924); *Bull. Mus. H. N.*, t. 31, p. 21 (1925).

19. Appareil à fractionnement pour distillations sous pression réduite. *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. 35, p. 647 (1924).

20. Sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques. Action des catalyseurs. (En collaboration avec Mlle M. Th. François.) *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. 37, p. 167 à 177 (1925).

21. Contribution à l'étude des graisses de palmiers d'Amérique. Sur la graisse retirée de la graine de l'Astrocaryum murumuru. (En collaboration avec M. F. Guichard, pharmacien-major des troupes coloniales.) *C. R. Ac. des Sc.*, t. 181, p. 228 (1925).

22. Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins. Squalène et spinacène. (En collaboration avec M. Henri Canal.) *C. R. Ac. des Sc.*, t. 181, p. 612 (1925).

23. Sur l'indice d'acétyle des corps gras. Méthode simple et rapide pour sa détermination. *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. 37, p. 335 (1925).

24. Contribution à l'étude des huiles du groupe chaulmoogrique. *C. R. Ac. des Sc.*, t. 181, p. 1089 (1925).

CONFÉRENCES

25. La chimie des corps gras. Son état actuel. — Deux conférences faites au Collège de France (laboratoire de M. le Professeur Moureu). *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. 31, p. 459 (1922).

26. Les huiles d'animaux marins. — Deux conférences faites au Collège de France (laboratoire de M. le Professeur Moureu) :

1° Chimie des huiles d'animaux marins. *Bull. Soc. chim.* [4e S.], t. 33, p. 469 (1923).

2° Production et usages des huiles d'animaux marins. *Chim. et Ind.*, t. 10, p. 437 (1923).

27. Les acides gras non saturés monoéthyléniques. Rôle physiologique de la fonction éthylène. — Conférence faite devant la Société de Chimie biologique, avril 1925. *Bull. Soc. chim. biol.*, t. 8, p. 974 (1925).

28. Utilité du laboratoire de recherches chimiques dans l'industrie de l'huilerie et les industries annexes. — Conférence faite devant la Société de Chimie industrielle. *Chim. et Ind.*, t. 13, p. 1031 (1925).

EXPOSITIONS ET CONGRÈS

Exposant en participation de la Société chimique de France, Exposition universelle de Bruxelles, 1910.

VIIIe Congrès des pêches et industries maritimes, Boulogne-sur-Mer, 1923. — Communication sur l'intérêt scientifique et l'utilité pratique de l'étude chimique des huiles d'animaux marins.

IIIe Congrès de Chimie industrielle. Paris, 1923. — Communication sur les indices chimiques des corps gras.

IVe Congrès de Chimie industrielle. Bordeaux, 1924. — Communication sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques et sur une méthode simple et rapide de détermination de l'indice d'acétyle des corps gras.

IVe Congrès des pêches et industries maritimes. Bordeaux, 1925.

Communication sur les deux sujets suivants :

Les huiles de baleines des colonies françaises.

Huiles siccatives végétales et huiles d'animaux marins.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES. LIVRES. ARTICLES DE REVUES.

Pendant les années 1901 et 1902, collaboration au *Journal des Praticiens*. Publication de divers articles de chimie et de pharmacologie.

Recherches sur quelques composés acétyléniques. Thèse de Doctorat ès sciences, Paris (1912).

Méthodes d'hydrogénation en Chimie organique. Thèse présentée au Concours d'agrégation de l'Ecole Supérieure de pharmacie de Paris (1914).

Sur un carbure polyéthylénique fortement non saturé, le squalène, constituant principal de certaines huiles de poissons. *Bull. Sc. pharm.*, t. 27, p. 152 (1920).

Les huiles, graisses et cires inscrites à la Pharmacopée française. *Bull. Sc. pharm.*, t. 28, p. 512 et 528 (1921); t. 29, p. 31 (1922).

En 1920, 1921, 1922, collaboration à la rédaction de « l'Evolution médico-chirurgicale ». Publication de divers articles de chimie et de pharmacologie.

L'huile de foie de morue. *Bull. Sc. pharm.*, t. 30, p. 267 et 352 (1923).

L'industrie chimique de synthèse organique et la loi sur l'exercice de la pharmacie. Réponse à une communication de M. A. Ranc. *Chim. et Ind.*, numéro spécial de mai 1924, p. 502.

L'industrie moderne de l'huilerie. *Revue scientifique*, 62e année, n° 4, p. 109 (1924).

Sur la possibilité de formation du pétrole à partir d'hydrocarbures d'origine animale. *Chim. et Ind.*, t. 14, p. 371 (1925).

Ueber die Moeglichkeit der Bildung von Erdoel aus Kohlenwasserstoffen animalischen Ursprungs. *Chemiker Zeitung*, t. 49, p. 903 (1925). Réponse à un article de Ad. Grün.

Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie. Rédaction du chapitre « Huiles, graisses et cires » du volume V actuellement sous presse.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX

Mes travaux peuvent être divisés en :

Travaux de chimie biologique ;

Travaux de chimie organique pure ;

Travaux de chimie physique (thermochimie) ;

Travaux se rattachant plus spécialement à l'étude des corps gras.

CHIMIE BIOLOGIQUE (1)

Sur les causes d'erreurs que quelques médicaments apportent dans le dosage des composés xantho-uriques [1].

Ma première publication fut une étude de chimie biologique parue en 1902 alors que j'étais interne en pharmacie à l'hôpital Necker. Elle a pour objet les variations que les bases puriques, caféine et théobromine peuvent apporter dans la composition normale de l'urine lorsqu'elles sont introduites dans l'organisme sous forme d'aliments (thé, café, chocolat), ou comme médicaments. Je pus constater que l'élimination des composés xantho-uriques par voie rénale est accrue après l'ingestion de ces bases, mais que cet accroissement est loin de correspondre, chez l'homme en bonne santé, à ce qu'il devrait être si elles

(1) Les chiffres entre crochets [ ], dans un titre, indiquent les numéros de la liste chronologique des mémoires se rapportant au sujet traité.

n'étaient pas détruites; l'accoutumance peut même, dans certains cas, amener leur destruction complète. Ces premières recherches devaient me conduire à étudier le « pouvoir purinolytique » de l'organisme et ses variations dans divers états pathologiques; elles ne furent pas poursuivies par suite de mon changement de service hospitalier.

CHIMIE ORGANIQUE PURE

(*Chimie des produits de synthèse*).

Ce n'est que beaucoup plus tard, en 1909, lorsque je fus pourvu du diplôme de licencié ès sciences physiques, que j'entrepris les recherches qui me permirent par la suite de soutenir ma thèse de Doctorat ès sciences devant la Faculté de Paris.

Recherches sur les composés acétyléniques.

1° Carbures acétyléniques vrais [3].

Après avoir mis au point et sensiblement amélioré la préparation du phénylacétylène $C^6H^5C \equiv CH$, je me suis attaché à préparer des carbures homologues de la forme $C^6H^5(CH^2)^nC \equiv CH$. Aucun d'eux n'était connu à cette époque.

La condensation du bromure d'allyle avec les organo-magnésiens permet d'obtenir assez facilement les composés éthyléniques de forme : $R — CH^2 — CH = CH^2$. La transformation de ces composés en carbures acétyléniques : $R — CH^2 — C \equiv CH$ m'était devenue familière par la préparation de quantités importantes de phénylacétylène. J'ai tenté de préparer une série de nouveaux carbures appartenant au même groupe.

Le premier essai fait avec l'allylbenzène $C^6H^5 — CH^2 — CH = CH^2$ ne m'a pas permis d'obtenir le phénylpropine $C^6H^5 — CH^2 — C \equiv CH$. J'ai été plus heureux avec le phénylbutine $C^6H^5 — (CH^2)^2 — C \equiv CH$ qui put être normalement préparé à partir du phénylbutylène $C^6H^5 — (CH^2)^2 — CH = CH^2$ que la condensation du bromure d'allyle avec le chlorure de benzylmagnésium fournit avec des rende-

ments acceptables. Dans la série aliphatique, un carbure de même nature, l'isoheptine $\frac{CH^3}{CH^3} > CH - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH$ fut préparé à partir du bromure d'isobutyl-magnésium et du bromure d'allyle en passant par l'isoheptène.

Cette méthode d'obtention des carbures acétyléniques vrais est susceptible de généralisation et j'aurais pu multiplier ses applications; comme le sujet qui avait été proposé à mes recherches était l'étude des cétones acétyléniques, je remis à plus tard son développement. Toutefois en 1914 j'avais préparé en petite quantité, le cyclohexylpropène et le cyclohexylpropine, le menthylpropène et le menthylpropine, le phényl-2-pentène et le phényl-2-pentine. Ces recherches furent arrêtées par la mobilisation.

Recherches sur les cétones acétyléniques [2].

Toutes les cétones acétyléniques connues répondent à la formule générale $R - CO - C \equiv C - R'$. Aucune de celles qui auraient leur groupement cétone $- CO -$ et leur groupement acétylène $- C \equiv C -$ séparées par un ou plusieurs groupements CH^2 n'a encore été obtenue.

On utilisait pour préparer les cétones $R - C \equiv C - CO - R'$ la réaction des chlorures d'acides $R - CO - Cl$ sur les dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais $R - C \equiv CNa$, au sein de l'éther anhydre. J'ai montré que l'action des bromures d'acides est beaucoup plus régulière et permet d'obtenir des rendements plus élevés en diminuant la formation de produits goudronneux. J'ai préparé par ce procédé l'importante série de cétones suivante :

Acétylphénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3$
Propionylphénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^2H^5$
Butyrylphénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^3H^7$
Isovalérylphénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^4H^9$ (iso)
Caproylphénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^5H^{11}$
Propionylphénylbutine $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C \equiv C - CO - C^2H^5$
Propionylisoheptine $C^5H^{11} - C \equiv C - CO - C^2H^5$
Benzoylphénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^6H^5$

Quatre de ces composés étaient entièrement nouveaux. L'un d'eux, l'isovalérylphénylacétylène a particulièrement retenu mon attention. Pour l'obtenir je dus préparer par synthèse une certaine quantité d'acide valérianique $\frac{CH^3}{CH^3}> CH - CH^2 - CO^2H$.

Cet acide d'origine synthétique m'a permis, dix ans après sa préparation, de confirmer l'exactitude des prévisions de Chevreul, en vérifiant son identité avec l'acide phocénique découvert par cet illustre savant dans les huiles de marsouin et de dauphin (voir p. 36).

Les diverses cétones acétyléniques que j'ai préparées ont été obtenues dans un grand état de pureté. Elles furent étudiées au point de vue de leurs principales propriétés physiques. L'exaltation que provoque le groupement acétylène dans la réfraction moléculaire put être mise nettement en évidence et déterminée d'une manière précise. D'autre part, cette série de cétones fut envoyée à Nancy où elle servit de matière première à M. Varin pour des recherches de chimie physique sur la rotation magnétique, qui furent effectuées dans le laboratoire de M. le Professeur Müller (1).

En dehors de la méthode de préparation des cétones acétyléniques par condensation des bromures d'acides avec les dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais, j'en imaginai une deuxième, basée sur une réaction dont le résultat était tout à fait inattendu : j'ai obtenu le benzoylphénylacétylène par oxydation ménagée de l'alcool correspondant, l'alcool dyphénylpropargylique $C^6H^5 - C \equiv C - CHOH - C^6H^5$, au moyen d'une solution acétique d'acide chromique. Ce procédé d'oxydation respecte la fonction acétylène pourtant si fragile vis-à-vis de la plupart des réactifs. Malheureusement, l'alcool diphénylpropargylique est un produit de préparation difficile et de faible rendement.

Si la méthode que j'avais imaginée ne me fut pas d'un grand secours, elle permit quelque temps plus tard à M. G. Dupont de préparer des dicétones acétyléniques de la série aromatique $R - CO - C \equiv C - CO - R'$ à partir des glycols bisecondaires correspondants $R\,CHOH - C \equiv C - CHOH - R'$. Tous les procédés de synthèse essayés jusque-là pour les préparer avaient échoué.

(1) Varin : Thèses de la Faculté des Sciences de Nancy, 1911.

Réaction des amines primaires et secondaires sur les cétones acétyléniques [4].

Le groupement acétylène acquiert, lorsqu'il est placé au voisinage de groupements électronégatifs tels que ceux des fonctions éther-sel, nitrile, ou cétone, des propriétés réactionnelles très marquées. M. Moureu et divers collaborateurs avaient déjà mis ce fait en évidence; c'est ainsi qu'ils avaient combiné directement les nitriles acétyléniques avec les amines. J'ai vérifié que les cétones acétyléniques se comportent sensiblement de même.

D'une manière générale, les amines primaires donnent avec les cétones de formule générale $C^6H^5-C\equiv C-CO-R$, dans lesquelles R est un radical aliphatique, une réaction compliquée qui s'accompagne de la formation d'eau. Les combinaisons qui prennent naissance sont peu stables et noircissent rapidement à l'air. Parmi toutes les amines primaires que j'ai essayées, il en est une qui fait exception : la cyclohexylamine; elle a donné avec le propionylphénylacétylène et le butyrylphénylacétylène des produits de combinaison bien cristallisés formés sans élimination d'eau.

Le benzoylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-C^6H^5$, au contraire des autres cétones où R est aliphatique, se combine toujours directement et facilement avec les amines primaires.

Quant aux amines secondaires, elles se combinent directement avec toutes les cétones acétyléniques que j'ai préparées et fournissent avec une facilité relative des composés cristallisés de la forme $R-\underset{\displaystyle N(R''R'')}{\underset{|}{C}}=CH-CO-R'$ qui sont des aminocétones éthyléniques β substituées.

J'ai fait de la sorte réagir 9 amines sur 8 cétones acétyléniques. Théoriquement, on peut prévoir que 72 combinaisons sont possibles. Mes essais ont porté sur une trentaine de cas et m'ont fourni 11 composés cristallisés que j'ai pu obtenir à l'état pur et dont j'ai décrit les principales propriétés.

En tant que composés possédant une fonction éthylène, ces combinaisons peuvent exister sous deux formes stéréo-isomériques. J'ai entrevu pour l'une d'elles l'un de ces stéréo-isomères; leur étude a fait par la suite l'objet des recherches de M. Dufraisse au laboratoire de M. le Professeur Moureu.

Nouvelle méthode de préparation des β dicétones [5].

J'ai constaté que les amino-cétones β substituées ne sont pas des molécules très stables. L'amine combinée avec la cétone acétylénique n'est pas solidement fixée sur elle et peut facilement en être détachée sous l'influence de divers réactifs. L'action des acides étendus la fait passer sous forme de sel tandis que les éléments de l'eau prennent sa place. La fonction acétylène se trouve transformée en une nouvelle fonction cétone placée en β par rapport à celle qui existait déjà dans la molécule.

Cette méthode d'hydratation indirecte de la fonction acétylène m'a permis d'obtenir les huit β dicétones correspondant aux huit cétones acétyléniques que j'avais préparées. Le passage par leurs sels de cuivre, qui sont tous très bien cristallisés, permet de les purifier d'une manière parfaite. Six d'entre elles étaient déjà connues, les deux nouvelles sont : la propionylphénylbutanone $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2 - CO - C^2H^5$ et la méthylpropionyl hexanone $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> CH - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2 - CO - C^2H^5$.

Action de l'hydrazine sur les amino-cétones éthyléniques β substituées [6].

Les travaux de MM. Moureu et Brachin avaient montré que les cétones acétyléniques réagissent sur l'hydrazine comme le feraient les β dicétones en donnant des pyrazols. La fonction cétone réagit normalement sur l'hydrazine en donnant une fonction hydrazone; en même temps le second groupe NH^2 de l'hydrazine se fixe sur la fonction acétylène; il y a fermeture d'un noyau hétérocyclique et l'on obtient des pyrazols substitués en 3 et 5 par les deux restes soudés l'un au groupement — CO — l'autre au complexe acétylénique $- C \equiv C -$ de la molécule primitive, d'après le schéma :

```
        C — CO — R'            CH — C — R'
        |||     H²              ||    ||
    R — C       |                ||    ||
         H²     N     →     R — C     N   + H²O
           \   /                 \   /
             N                    NH
```

Les amino-cétones-éthyléniques β substituées se comportent vis-à-vis de l'hydrazine comme les cétones acétyléniques.

L'amine, peu solidement fixée sur la fonction acétylène, est chassée de sa combinaison par l'hydrazine et tout se passe comme si elle n'avait pas été combinée. L'hydrazine donne naissance au même pyrazol que fournirait la cétone acétylénique libre; l'amine, si elle est suffisamment volatile, se dégage quantitativement. J'ai constaté sur quatre cas différents la généralité de cette réaction : l'amine, qu'elle soit primaire comme la cyclohexylamine ou secondaire comme la pipéridine, la diéthylamine ou la dipropylamine, a toujours été déplacée par l'hydrazine.

Action de l'hydroxylamine sur les amino-cétones éthyléniques β substituées [8].

Les cétones acétyléniques donnent avec l'hydroxylamine des oxymes qui s'isomérisent avec fermeture de chaîne et se transforment en isoxazols disubstitués, identiques à ceux que donnent les dicétones β.

Contrairement à ce que je prévoyais, la réaction est beaucoup plus compliquée avec les amino-cétones éthyléniques β substituées. L'isoxazol attendu prend bien naissance, mais il n'est pas le produit principal de la réaction. Il se forme deux autres composés que j'ai isolés mais dont je n'ai pu établir la constitution.

RECHERCHES DE CHIMIE PHYSIQUE

Chaleur de combustion des composés acétyléniques [7].

M. le Professeur Moureu avait déterminé en 1906 la réfraction moléculaire et la dispersion moléculaire de quelques séries de corps à fonction acétylène et il avait montré que les molécules qui possèdent une liaison triple entre deux atomes de carbones voisins de groupements électronégatifs présentent une réfraction et une dispersion moléculaires plus élevées que celles que le calcul permet de prévoir.

En collaboration avec lui j'ai déterminé la chaleur de com-

bustion de toute une série de composés acétyléniques provenant des collections de son laboratoire, auxquels vinrent s'ajouter les composés nouveaux que j'avais préparés. Ces recherches furent faites au laboratoire de Chimie organique du Collège de France pendant les années 1912 et 1913; M. le Professeur E. Jungfleisch avait obligeamment mis à notre disposition la bombe calorimétrique de Berthelot et tous les appareils nécessaires pour effectuer nos déterminations.

Celles-ci portèrent sur une quarantaine de produits différents : carbures, alcools, aldéhydes et acétals, cétones, acides, éthers sels, amides et nitriles acétyléniques. Et, non seulement les composés qui possédaient la fonction acétylène furent l'objet de déterminations précises, mais nous avons étudié aussi, dans un but de comparaison, les composés saturés et les composés éthylèniques renfermant le même squelette carboné. Pour donner un exemple, nous avons déterminé la chaleur de combustion du phénylacétylène, $C^6H^5-CH\equiv CH$, du styrolène $C^6H^5-CH=CH^2$, et de l'éthylbenzène $C^6H^5-CH^2-CH^3$.

Lorsque les composés éthyléniques ou les composés saturés formant série avec certains de nos composés acétyléniques nous faisaient défaut, nous avons pu, dans quelques cas, faire état des déterminations thermo-chimiques antérieurement faites par d'autres auteurs.

Nos recherches ont porté sur un grand nombre de composés et ont permis d'établir que la chaleur de formation de la fonction acétylène est toujours fortement négative. Pour exprimer commodément ce fait, on peut dire, par exemple, que la fixation de $2\,H^2$ pour transformer le groupement acétylène $-C\equiv C-$ en groupement saturé $-CH^2-CH^2-$, est fortement exothermique et appeler chaleur d'hydruration la quantité de chaleur mise en liberté par cette réaction. Cette quantité peut être facilement mesurée en faisant la différence entre la chaleur de formation des composés acétyléniques et celles des composés saturés correspondants. Elle n'est pas constante. C'est ainsi que dans les carbures acétyléniques vrais de la série aliphatique, la fonction acétylène paraît être d'autant plus endothermique qu'elle se trouve soudée à une chaîne hydrocarbonée plus courte. La chaleur d'hydruration de l'allylène en propane :

$$CH^3-C\equiv CH \rightarrow CH^3-CH^2-CH^3$$

dégage 82,6 grandes calories, celle de l'œnanthylidène en

heptane $CH^3 - (CH^2)^4 - C \equiv CH \rightarrow CH^3 - (CH^2)^5 - CH^3$ n'en dégage que 74,8. Dans la série aromatique cette quantité s'abaisse encore; le passage du phénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv CH$ à l'éthylbenzène $C^6H^5 - CH^2 - CH^3$, par fixation de $2H^2$, dégage 68,8 grandes calories seulement.

La réaction d'hydruration complète de la fonction acétylène peut être envisagée comme se faisant en deux étapes : la première conduit aux composés éthyléniques, la seconde aux composés saturés. Les déterminations que nous avons faites sur des séries comprenant : composé acétylénique, composé éthylénique et composé saturé, nous ont permis d'établir, ou de confirmer dans de nombreux cas, que la fixation de la première moitié de l'hydrogène (2 atomes), pour former un composé éthylénique, libère généralement plus de la moitié de la chaleur dégagée par la saturation complète.

Les groupements d'atomes oxygénés, placés au voisinage de la fonction acétylène, ont une influence parfois très marquée sur la chaleur d'hydruration, la fonction alcool l'abaisse tandis que la fonction acide carboxylé l'élève, mais cette dernière particularité paraît être plus marquée pour les molécules de la forme $R - C \equiv C - CO^2H$ que pour celles où les deux fonctions ne sont pas placées au voisinage l'une de l'autre:

$$R - C \equiv C - (CH^2)^n - CO^2H.$$

La chaleur d'hydruration la plus élevée que nous ayons constatée est celle de l'acide acétylène dicarbonique qui est de 90,0 grandes calories, ce qui prouve surabondamment l'influence des fonctions acides.

Les mêmes faits se retrouvent aussi bien dans la série aromatique que dans la série aliphatique.

Les résultats acquis par les recherches que nous avons effectuées, en collaboration avec M. le Professeur Moureu, ont nécessité un travail considérable. Les nombreux corps que nous avons examinés durent être, soit purifiés avec soin, pour ceux dont la préparation était déjà ancienne, soit préparés spécialement au moment du besoin. Plus de 200 combustions furent faites dans la bombe de Berthelot au cours de la longue période de manipulations délicates que nous imposèrent ces laborieuses investigations.

RECHERCHES SUR LES CORPS GRAS

Les recherches que j'ai poursuivies dans ce domaine de la chimie organique, actuellement si négligé en France, commencèrent en 1905, le jour où j'entrai comme chimiste au laboratoire d'essais de la Société anonyme A. André fils. Comme j'ai eu l'occasion de le dire au début de cet exposé, les travaux rémunérés que j'y poursuivis furent presque toujours des recherches de science appliquée qui ne pouvaient donner lieu à aucune publication. Ce n'est qu'en 1920, un an après ma démobilisation, lorsque l'état de ma santé me permit de me remettre au travail, que je décidais d'entreprendre quelques recherches de science pure sur la chimie des graisses.

Les publications que j'ai faites de 1920 à 1925 peuvent se diviser en trois catégories : celles qui portent sur les méthodes d'analyse des corps gras, celles qui portent sur les huiles et graisses végétales, celles qui portent sur les huiles d'animaux marins.

Étude des méthodes d'analyse des corps gras.

Recherches sur la détermination de l'indice d'acétyle [9].

A. *Recherches sur la détermination de l'indice d'acétyle.* — C'est en étudiant les huiles de pépins de raisin que je fus appelé à m'occuper plus particulièrement de la détermination de l'indice d'acétyle des huiles et graisses. Seules, celles qui contiennent des glycérides d'acides alcools possèdent un indice d'acétyle élevé ou moyennement élevé, leur nombre est beaucoup plus grand qu'on ne le dit dans les traités spéciaux.

La méthode d'analyse connue sous le nom d'indice d'acétyle était très imparfaite. La définition qu'ont donnée de cette mesure chimique les auteurs qui l'ont successivement imaginée, ou remaniée, est peu logique parce qu'on s'est heurté à une difficulté que l'on n'a point cherché à résoudre.

On dit que l'indice d'acétyle exprime en milligrammes la quan-

tité de potasse nécessaire pour saturer l'acide acétique contenu dans un gramme d'huile ou de graisse acétylée. Aucune raison valable n'exige qu'on exprime une quantité d'acide acétique par la quantité de potasse nécessaire pour la saturer et, d'autre part, pourquoi rapporter la détermination à l'huile ou à la graisse acétylée et non pas au corps gras lui-même? La seule réponse que l'on puisse faire à cette question est la suivante : lorsqu'on a préparé une certaine quantité de graisse ou d'huile acétylée, on ne peut pas savoir exactement, lorsqu'on en pèse une prise d'essai pour l'analyser, quelle quantité du corps gras initial elle contient. Cette petite difficulté est cependant facile à résoudre. Par un raisonnement mathématique simple, j'ai établi que si l'on connaît, d'une part, l'indice de saponification S d'un corps gras et, d'autre part, l'indice de saponification S′ du même produit acétylé, on peut calculer l'indice d'acétyle, exprimé en milligrammes de potasse et rapporté à un gramme d'huile ou de graisse, en appliquant la formule suivante :

(1) $$A_0 = \frac{S' - S}{1 - 0{,}75\,S}.$$

Mais comme la seule définition logique de l'indice d'acétyle exigerait que l'on dise : l'indice d'acétyle représente en milligrammes la quantité d'acide acétique que peut fixer un gramme d'huile ou de graisse, il est facile de passer de l'indice exprimé en potasse à l'indice exprimé en acide acétique en multipliant par 1.071 le résultat obtenu en appliquant la formule précédente. Il vient alors pour l'indice d'acétyle correctement défini :

(2) $$A = \left(\frac{S' - S}{1 - 0{,}75\,S}\right) \times 1{,}071.$$

Cette méthode m'a rendu de grands services. Aussitôt publiée, elle fut adoptée dans plusieurs laboratoires étrangers. M. le Professeur Pierraerts, Directeur du laboratoire de recherches chimiques du Ministère des Colonies de Belgique, m'a écrit qu'elle lui avait été des plus utiles.

Je l'ai améliorée encore en mettant au point une technique opératoire plus rapide et plus simple qui dispense de préparer séparément une certaine quantité d'huile ou graisse acétylée et qui supprime tout calcul.

Le principe en est le suivant : On met à bouillir une prise d'essai d'huile ou de graisse avec une solution d'anhydride acétique dans le xylol. Après une heure d'ébullition, on distille. Le xylol qui bout à la même température que l'anhydride acétique entraîne presque tout le réactif qui ne s'est pas fixé sur le corps gras ; pour en chasser les dernières traces, on ajoute une nouvelle quantité de xylol qu'on distille à son tour et on recommence une fois encore la même opération. On prend ensuite l'indice de saponification S' de la prise d'essai qui a subi ce traitement.

En même temps qu'on fait cette opération, on en fait une autre en tous points semblable, à cette seule différence près, qu'on n'emploie pas d'anhydride acétique. On prend l'indice de saponification S de cette deuxième prise d'essai. L'indice d'acétyle vrai ou quantité d'acide acétique fixée par un gramme de corps gras est donnée par la relation très simple :

$$A = (S' - S) \times 1,071.$$

Deux heures et demie au plus suffisent pour terminer l'opération alors que les méthodes anciennes exigeaient plus d'une journée de travail et donnaient des résultats moins précis :

Etude de l'action de l'iode sur les corps gras et sur les composés éthyléniques en général [15] [20].

C'est bien à tort que l'on imprime un peu partout que l'indice d'iode d'un corps gras représente en centigrammes la quantité d'iode que peut fixer un gramme d'huile ou de graisse. En fait, on ne fixe pas de l'iode, mais du chlorure d'iode et l'auteur de la méthode, le capitaine autrichien Hübl, qui imagina le premier de faire réagir sur les huiles siccatives une solution alcoolique d'iode contenant du bichlorure de mercure, ne s'y est pas trompé, puisqu'il prépara un acide iodo-chlorostéarique en faisant agir son réactif sur l'acide oléique.

Les données fournies dans les ouvrages de chimie sur le pouvoir d'addition de l'iode, employé seul, sur les composés éthyléniques, étaient vagues et discordantes. J'ai voulu les préciser et examiner notamment si l'iode, dissous en solution violette dans le sulfure de carbone ou le tétrachlorure de carbone,

avait la même activité chimique que l'iode dissous en solutions brunes dans l'acide acétique, l'alcool ou l'éther.

J'ai montré, qu'à concentration égale, la solution brune d'iode dans l'acide acétique est capable de fixer par addition une bien plus grande quantité d'halogène sur les composés éthyléniques que les solutions violettes dans le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Par contre, la solution chloroformique d'iode, qui est rouge vineuse, est un réactif dont l'activité chimique égale et parfois dépasse celle de la solution acétique brune.

Sur les divers composés que j'ai étudiés : phénylbutylène, isoheptène, acide érucique, huiles non siccatives, demi-siccatives ou siccatives, j'ai pu remarquer que le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis la fonction éthylène dépend : 1° de la nature du dissolvant dans lequel il est dissous; 2° de la concentration des solutions et, 3° de la nature des composés éthyléniques sur lesquels il agit.

Les carbures éthyléniques de la série aliphatique peuvent, au contact de la solution acétique ou de la solution chloroformique d'iode, fixer par addition 100 p. 100 de la quantité avec laquelle ils peuvent théoriquement se combiner. Par contre, l'accumulation des fonctions éthylène, leur situation par rapport les unes aux autres, le voisinage d'autres fonctions chimiques, empêchent presque toujours la réaction d'être complète.

Dans un deuxième travail effectué en collaboration avec une de mes élèves, Mlle François, j'ai étudié l'influence des catalyseurs sur le pouvoir d'addition de l'iode. Nous avons essayé l'action catalysante de divers iodures métalliques et nous avons constaté qu'il en est, comme les iodures de sodium et de potassium, qui suppriment totalement la réaction, que d'autres, comme le biiodure de mercure, sont sans action marquée, et que d'autres, enfin, comme l'iodure cuivrique, en accélèrent la vitesse et en reculent la limite.

Sur les huiles non siccatives, l'iode, dissous dans l'acide acétique peut, en présence d'une petite quantité d'iodure de cuivre et si la durée de contact est suffisamment prolongée, se fixer d'une manière aussi complète que le bromure d'iode ou le chlorure d'iode.

Avec les huiles d'indice d'iode élevé, le même réactif se comporte beaucoup moins bien. Dans les conditions les meilleures,

la réaction s'arrête lorsqu'il a été fixé 80 p. 100 environ de la quantité d'halogène qui pourrait théoriquement être combinée.

Si l'on étudie la réaction en fonction du temps, on constate qu'elle est beaucoup plus rapide avec les huiles non siccatives qu'avec les huiles siccatives; pour ces dernières, sa limite n'est atteinte qu'après quarante-huit heures de contact.

La conclusion qui se dégage de nos recherches, c'est que la solution acétique d'iode additionnée d'une petite quantité d'iodure de cuivre est un réactif doux qui peut fournir dans l'étude des corps gras des renseignements que les réactifs d'action plus brutale, tels que les solutions contenant du chlorure ou du bromure d'iode, sont incapables de donner.

Recherches diverses sur les méthodes chimiques d'analyse des corps gras, erreurs relatives [17].

J'ai été le premier à introduire dans la chimie analytique des graisses la notion de l'erreur relative que l'on peut commettre dans la détermination des indices chimiques.

En relevant les nombreuses déterminations consignées depuis vingt ans dans mes cahiers de laboratoire, en faisant moi-même ou en faisant effectuer un grand nombre de fois, par divers élèves les mêmes déterminations, j'ai montré que l'approximation que peuvent donner les méthodes officiellement adoptées est le plus souvent assez large et qu'il faut chercher de ce côté l'explication des divergences, parfois grandes, que l'on constate dans les rapports d'analyses fournis par des experts différents sur un même produit.

La meilleure des méthodes chimiques, la détermination de l'indice d'iode, ne donne pas une approximation dépassant 1/60 à 1/80; celle de l'indice de saponification donne une approximation moins bonne encore; j'ai constaté assez souvent des écarts importants entre les déterminations faites par un même opérateur à quelques jours de distance. Cette méthode d'examen chimique est certainement inférieure à sa réputation et de nouvelles recherches sont nécessaires pour compléter sa mise au point. Quant à la méthode de détermination des acides dits volatils (qui sont plus exactement des acides entraînables à la distillation par la vapeur d'eau), elle ne donne qu'une approximation fort grossière.

J'ai essayé enfin d'introduire dans la chimie commerciale des corps gras une notion plus précise de ce que l'on appelle l'acidité. Lorsqu'on parle de l'acidité d'une huile ou graisse, c'est à tort que l'on ne tient aucun compte de la grandeur moléculaire des acides gras qu'elle contient. Prétendre déterminer par une commune mesure l'acidité du beurre de coco ou celle de l'huile de colza, c'est oublier que 200 grammes d'acide laurique saturent la même quantité de potasse que 338 grammes d'acide érucique. L'acidité d'un corps gras ne peut être rationnellement exprimée que par le rapport qui existe entre la quantité d'alcali employée pour saturer les acides libres et la quantité nécessaire pour transformer en savon la totalité des acides libres et combinés. Mais les habitudes prises sont déjà anciennes et il sera très difficile de les vaincre.

Recherches sur les huiles végétales.

Étude des huiles de pépins de raisin [11] [12] [13] [14].

Pendant les hostilités, la guerre sous-marine apporta de sévères restrictions à l'importation des graines oléagineuses et nous obligea à recourir à des ressources qu'on avait délaissées auparavant.

Les pépins de raisin de nos vendanges contiennent de 11 à 20 p. 100 d'huile et l'on estime qu'en France la production de cette huile pourrait atteindre annuellement 90.000 tonnes.

Les huiles de pépins de raisin n'avaient pas encore été étudiées d'une manière approfondie. C'est bien huiles de pépins de raisin, au pluriel, qu'il faut dire Les divers échantillons que j'ai pu me procurer ou que j'ai préparés moi-même au laboratoire, sont en effet très différents les uns des autres. Il en est de jaunes, de verts clairs, de verts foncés, de fluides, de visqueux. Leurs propriétés physiques et chimiques : densité, indice de réfraction, indice de saponification, indice d'iode, indice d'acétyle peuvent varier dans des proportions tellement larges, qu'il est impossible de les rapporter toutes à un seul type.

Certaines de ces huiles se rapprochent de l'huile d'œillette par leur indice d'iode relativement élevé et leurs propriétés siccatives, d'autres, par leur densité, leur viscosité et leur indice

d'acétyle se rapprochent au contraire de l'huile de ricin. Elles contiennent, à coup sûr, une proportion élevée d'acides-alcools. Entre ces deux types extrêmes toute la gamme des intermédiaires paraît possible.

J'ai d'abord déterminé les caractères principaux de toute une série d'échantillons; ensuite, je me suis spécialement attaché à l'étude d'une huile plus dense et plus visqueuse que les autres provenant de la région de Mâcon. C'est elle qui possédait l'indice d'acétyle le plus élevé et qui contenait par conséquent la proportion la plus grande de glycérides d'acides-alcools.

On avait admis, sans preuve, que les huiles de pépins de raisin d'indice d'acétyle élevé contiennent de l'acide ricinoléique. C'était supposer que cet acide est le seul acide gras à fonction alcool qui puisse exister dans la nature; j'ai voulu vérifier ou démentir cette hypothèse.

Aucune des méthodes d'analyse connues ne me permettait de résoudre le problème qui se posait à moi et qui consistait à séparer un mélange d'acides gras contenant des acides saturés, des acides non saturés et des acides-alcools. J'ai tâtonné longtemps avant de trouver la solution du problème. Je suis cependant parvenu à établir que la solubilité dans l'eau et dans l'alcool de faible titre des savons de lithium de chacune de ces catégories d'acides va croissant en allant des acides saturés aux acides-alcools.

En me basant sur cette propriété, j'ai pu concentrer ces derniers acides sous la forme de savons lithiniques dissous dans les eaux-mères de cristallisation des sels moins solubles. J'ai réussi, de la sorte, à séparer assez nettement des acides gras solides, des acides gras liquides et des acides gras visqueux.

Chacun de ces groupes a été étudié séparément.

Les acides solides contenaient un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique et une petite quantité d'un acide de poids moléculaire très élevé dont la condensation doit atteindre C^{30} ou C^{31}.

En étudiant les acides liquides, j'ai mis au point la séparation par distillation fractionnée, sous pression très réduite, des éthers méthyliques des acides oléique et linoléique. J'ai montré que cette séparation n'est pas impossible, mais que les nombreuses distillations auxquelles on doit soumettre le linoléate de méthyle pour en séparer complètement l'oléate provoquent assez

souvent sa polymérisation. Cet inconvénient n'est pourtant pas insurmontable, et j'ai pu deux ou trois fois obtenir du linoléate d'éthyle possédant un indice d'iode voisin de l'indice théorique.

Les acides que j'ai appelés acides visqueux avaient à peu près la consistance de l'huile de ricin, ils étaient très impurs. Les matières colorantes et résineuses contenues dans l'huile de pépins de raisin, extraite dans l'industrie avec le dissolvant chloré appelé triéline (trichloréthylène), restent dans les eaux mères de cristallisation des savons lithiniques. Pour m'en débarrasser et séparer complètement les acides-alcools des acides liquides qu'ils avaient entraînés, j'ai mis à profit les remarques suivantes :

Les acides-alcools sont insolubles dans l'éther de pétrole de faible densité, mais ils peuvent entrer en dissolution s'ils sont mélangés avec une proportion convenable d'autres acides gras. En traitant par un grand volume d'éther de pétrole les acides visqueux bruts, on peut en séparer les matières résineuses et les produits colorés qu'ils contiennent, sans en perdre beaucoup parce qu'ils sont encore mélangés avec des acides liquides qui leur permettent de se dissoudre. Après les avoir retirés de leur solution, on les fait repasser à l'état de savons lithiniques que de nouvelles cristallisations dans l'alcool faible débarrassent des savons d'acides liquides. Les acides-alcools que l'on retire de ces nouvelles eaux mères sont traités à leur tour par une grande quantité d'éther de pétrole dans lequel ils ne se dissolvent plus entièrement. On obtient un précipité très visqueux qu'on sépare; la partie qui s'est dissoute est à nouveau soumise au même traitement. De proche en proche, on arrive de la sorte à séparer à peu près totalement tout ce qui est acides-alcools.

La méthode que j'ai imaginée est longue et laborieuse, sans doute pourra-t-elle être améliorée par la suite. Telle qu'elle est, elle a le mérite de conduire au but et de permettre de résoudre un problème d'analyse immédiate qui n'avait jamais été abordé.

L'examen minutieux des acides-alcools qu'elle m'a permis d'extraire m'a conduit aux conclusions suivantes :

1° L'indice d'acétyle des huiles de pépins de raisin n'est pas dû à la présence d'acide ricinoléique dans ces huiles, comme on l'avait affirmé sans preuve;

2° Les acides-alcools qui leur confèrent une certaine parenté avec l'huile de ricin paraissent être au nombre de deux dont

l'un est saturé et l'autre possède une fonction éthylène; leur condensation, comprise entre C^{14} et C^{16}, est inférieure à celle de l'acide ricinoléique;

3° Ces acides ne possèdent pas le pouvoir rotatoire.

Les efforts que j'ai tentés pour les séparer l'un de l'autre sont restés longtemps infructueux; mais, tout récemment, j'ai réussi à faire cristalliser une petite quantité de l'acide-alcool saturé. Cette amorce me permettra, je l'espère, d'en préparer une quantité plus importante et d'en compléter l'étude.

Recherches sur les graisses de palmiers [21].

Deux palmiers seulement sont exploités dans nos colonies pour la production des beurres végétaux : le cocotier, *Cocos cunifera* et le palmier à huile *Elœis guineensis*. Il existe pourtant, dans la famille des palmiers, de nombreuses espèces qui seraient susceptibles d'une exploitation rationnelle et rémunératrice. L'étude des graisses qu'elles peuvent fournir est encore peu avancée.

Dans la flore extraordinairement riche de l'Amérique tropicale, certains genres comme le genre Astrocaryum, qui comprend 38 espèces, méritent à plus d'un titre d'attirer l'attention des technologistes. J'ai pu me procurer diverses graines de palmiers sud-américains et j'ai commencé leur étude par celles de l'Astrocaryum Murumuru qui présentent l'avantage de contenir un beurre végétal de point de fusion plus élevé que celui des beurres de murumuru et de palmistes qui fondent vers 28° et qu'il est impossible de vendre, pendant la saison chaude, sous la forme de pains enveloppés dans du papier sulfurisé.

En collaboration avec le pharmacien-major F. Guichard, du Service de Santé des Troupes coloniales, j'ai soumis le beurre de ~~coco~~ murumuru à la méthanolyse et j'ai déterminé la composition du mélange d'acides gras qu'il contient. Nous avons constaté qu'on n'y rencontre pas d'acide caproïque, les acides de faible poids moléculaire commencent seulement à l'acide caprylique ($C^8H^{16}O^2$). Comme tous les beurres de palmiers, le beurre de murumuru contient surtout des glycérides riches en acide laurique. Nous y avons trouvé, à côté des acides myristique, palmitique et oléique, une petite quantité d'un acide de condensation supérieure à C^{18} qui doit être de l'acide achidique.

Etudes des huiles du groupe chaulmoogrique (huiles antilèpreuses) [24].

L'affreuse maladie de la lèpre cause encore d'importants ravages parmi les populations indigènes de nos colonies; elle a réapparu dernièrement en France. Contre elle, les remèdes efficaces sont rares.

Dans l'Inde, en Indochine, dans les Archipels océaniens et dans le bassin de l'Amazone, l'observation empirique a amené depuis longtemps les populations à employer avec succès, comme remède antilépreux, les huiles extraites des graines de certains arbres qui croissent dans les forêts vierges de leur pays.

Les botanistes ont eu la surprise de reconnaître que ces différentes huiles, malgré leur origine géographique différente, sont toujours fournies par des plantes appartenant à une seule famille : celle des Flacourtiacées.

De 1904 à 1907, le chimiste anglais Power et divers collaborateurs ont étudié l'huile de chaulmoogra de l'Inde fournie par le Taraktogenos Kurzii et deux autres huiles antilépreuses retirées des graines de l'Hydnocarpus wightiana et de l'Hydnocarpus anthelmintica. Ils en ont retiré deux acides gras nouveaux, l'acide chaulmoogrique et l'acide hydnocarpique, qui sont fortement dextrogyres et ont été identifiés comme des acides cycliques se rattachant au groupe du cyclopentène.

Grâce à l'obligeante bienveillance de M. le Professeur Perrot, j'ai pu me procurer d'abondants matériaux qui me permettront de reprendre et d'élargir l'étude des huiles chaulmoogriques.

J'ai pu extraire au laboratoire sept huiles antilépreuses différentes provenant de Flacourtiacées originaires de l'Asie, de l'Afrique occidentale et de l'Amérique du Sud. J'ai constaté qu'à leur parenté botanique correspond une parenté chimique étroite. Toutes ces huiles, dont certaines n'avaient pas encore été étudiées, sont fortement dextrogyres.

Les premiers résultats de mes recherches me permettent de penser que les acides chaulmoogrique et hydnocarpique ne sont pas les seuls composés auxquels ces huiles doivent leurs propriétés particulières. Les dissolvants organiques permettent de

les séparer en une partie solide contenant les glycérides des acides chaulmoogrique et hydnocarpique et en une partie liquide. La partie liquide possède, elle aussi, un pouvoir rotatoire droit élevé, il en résulte qu'il doit exister des acides gras liquides appartenant probablement, comme les acides chaulmoogrique et hydnocarpique, au groupe du cyclopentène.

Recherches sur les huiles d'animaux marins.

La faune marine, si riche d'espèces dont l'étude a fait d'importants progrès sous l'impulsion du Prince Albert de Monaco, pourrait être une source inépuisable de corps gras si elle était rationnellement exploitée.

L'étude des huiles d'animaux marins, commencée en France par Chevreul, a été longtemps délaissée par les chimistes; elle n'a été sérieusement reprise que depuis une vingtaine d'années par les Norvégiens et les Japonais, peuples qui tirent de la mer une large part de leurs ressources alimentaires. Une abondante moisson de découvertes, qui ont profondément modifié nos connaissances sur la constitution des corps gras, est venu couronner leurs efforts. En France, quelques analyses isolées, l'étude d'un certain nombre d'huiles provenant des animaux capturés au cours des croisières scientifiques du Prince de Monaco et dont les résultats passèrent inaperçus, sont les seuls travaux qui ont empêché la tradition créée par Chevreul de disparaître entièrement. J'ai pensé qu'il fallait tenter un effort, aussi modeste soit-il, pour essayer de la faire revivre.

Étude des huiles de marsouin et de dauphin. Identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique [18].

Pour débuter, j'ai voulu rendre hommage à notre grand compatriote Chevreul en reprenant l'étude des huiles de dauphin et de marsouin qu'il avait étudiées en 1817. Les résultats de ses recherches étaient contestés à l'étranger sans qu'aucun chimiste n'ait réussi cependant à les mettre en cause. On invoquait des raisons purement théoriques pour nier l'exis-

tence, dans les corps gras, de l'acide phocénique aujourd hui appelé à tort acide valérianique, bien que la priorité de sa découverte et de son appellation appartienne à Chevreul. J'ai extrait l'acide phocénique des huiles de marsouin et de dauphin par le procédé qu'avait employé ce savant lorsqu'il le découvrit. J'ai purifié avec soin l'acide brut et j'en ai déterminé les principales propriétés physiques et chimiques pour les comparer à celles de l'acide isopropylacétique

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>CH - CH^2 - CO^2H$$

que j'avais préparé synthétiquement à l'occasion d'un travail antérieur (voir page 20). J'ai pu, d'autre part, me procurer grâce à la bienveillance de M. le Professeur Simon, une petite quantité d'acide valérianique de la racine de valériane. Les trois acides, phocénique, isopropylacétique et valérianique ne sont qu'un seul et même composé. J'ai pu en apporter la preuve en comparant leurs amides. L'amide phocénique est un composé bien cristallisé fondant à point fixe, je l'ai préparé à l'état pur. De même, j'ai préparé l'amide isobutylacétique et l'amide valérianique. J'ai constaté que ces trois corps fondent à la même température et peuvent être mélangés les uns aux autres sans que leur point de fusion s'abaisse. L'existence de l'acide phocénique dans les huiles de dauphin et de marsouin ne peut donc plus faire de doute et son identité avec l'acide valérianique est définitivement établie. A l'avenir les ouvrages étrangers s'abstiendront, je pense, d'insinuer que Chevreul a dû prendre pour un acide particulier un mélange d'acides butyrique et caproïque.

Recherches sur le spinacène et le Squalène [22].

Le résultat le plus important des recherches poursuivies à l'étranger sur les huiles d'animaux marins fut la découverte en 1916 et en 1917 de carbures d'hydrogène dans certaines huiles de foies de squales. Cette découverte aurait été faite longtemps auparavant si les fabricants d'huiles de poissons avaient eu des connaissances un peu plus étendues sur la chimie des graisses ou si, inversement, les chimistes spécialisés dans ce genre d'études avaient mieux connu la technologie des huiles qu'ils analysaient. Il devait arriver forcément un jour que fabricants et chimistes en vinssent à des discussions qui les obligeraient à

vérifier sur les foies de squales eux-mêmes quelles étaient, de leurs affirmations contradictoires, celles qui étaient conformes à la vérité. C'est de ces discussions que sortit la découverte de deux carbures d'hydrogène qui existent normalement dans les huiles de foies de certains squales, l'un fortement non saturé, le Squalène, $C^{30}H^{50}$, l'autre saturé, le pristane $C^{18}H^{38}$.

Le squalène fut découvert en 1916 par le chimiste japonais Tsujimoto, qui lui attribua la formule $C^{30}H^{50}$. Fort peu de temps après, le chimiste anglais Chapman découvrait, de son côté, un carbure analogue, sinon identique, qu'il a appelé spinacène et auquel il a donné la formule $C^{29}H^{48}$. La lecture attentive des mémoires publiés par ces deux savants m'avait laissé la conviction que la divergence de leurs formules devait tenir à ce que tous deux avaient eu affaire non pas à un composé unique, mais à un mélange de deux carbures assez voisins l'un de l'autre pour que leur séparation soit rendue très difficile.

J'ai pu me procurer des matériaux d'étude qui m'ont permis d'extraire le squalène (huile de foie de pèlerin, *Cetorhinus maximus*) et le spinacène (huile de foie de liche, *Scymnus lichia*). Ces deux carbures possèdent six fonctions éthylène et fournissent un hexachlorhydrate et un hexabromhydrate bien cristallisés dont l'analyse a servi à établir leur formule.

En collaboration avec M. Henri Canal, j'ai préparé l'hexachlorhydrate et l'hexabromhydrate de spinacène, l'hexachlorhydrate et l'hexabromhydrate de squalène.

Pour confronter deux à deux ces composés et vérifier s'ils sont identiques ou différents, il était nécessaire de les amener à avoir un point de fusion net. Tsujimoto et Chapman ont tous deux négligé cette précaution; les données qu'ils ont fournies présentent un très grand écart entre la fusion commençante et la fusion terminée.

En nous efforçant de purifier par cristallisation dans l'acétone le chlorhydrate de spinacène et le chlorhydrate de squalène, nous avons constaté qu'on peut les dédoubler l'un et l'autre en deux composés l'un fondant à 107-108°, l'autre fondant à 144-145°. L'analyse révèle que ces deux substances n'ont pas la même composition et que le produit qui fond le plus bas est plus riche en chlore que celui dont le point de fusion est plus élevé. Nous avons constaté, d'autre part, que l'action des dissolvants organiques utilisés pour purifier ces composés

leur fait perdre de petites quantités d'halogène à mesure qu'on les fait recristalliser un plus grand nombre de fois. Cette fâcheuse particularité nous a empêché de fixer leur formule d'une manière certaine.

L'étude des bromhydrates nous conduit à des constatations tout à fait semblables, avec cette différence cependant, que l'action des dissolvants est bien plus marquée.

Nos recherches ont permis néanmoins d'établir que spinacène et squalène sont des noms attribués non pas à des espèces chimiques définies, mais à des mélanges qui semblent contenir deux composés en proportion probablement variable. Nous nous efforçons actuellement de surmonter les difficultés qui nous ont empêchés de les identifier d'une manière certaine.

RECHERCHES DIVERSES

Appareil à fractionnement pour distillations sous pression réduite [19].

Cet appareil, dont le modèle a été déposé par les Établissements Poulenc, est basé sur l'emploi simultané de deux trompes à eau. Il permet de séparer très facilement, au cours d'une distillation sous faible pression, un aussi grand nombre de fractions qu'on le désire. Il a été imaginé spécialement pour faciliter la séparation des éthers-sels des acides gras par distillation fractionnée, méthode qui rend les plus grands services dans l'étude des graisses depuis qu'Haller a mis au point son procédé dit de l'alcoolyse.

Sur le dosage du sulfure de carbone par iodométrie [16].

Courte note indiquant les résultats obtenus dans l'étude du procédé de dosage iodométrique du sulfure de carbone contenu dans le tétrachlorure de carbone du commerce. Ce procédé est loin d'être rigoureux; les résultats qu'il fournit sont sensiblement variables avec les conditions dans lesquelles le dosage est opéré (concentration, durée de contact, température).

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ DES TRAVAUX

Paris. — L. MARETHEUX, imp., 1, rue Cassette. — 1926.

ADDENDUM

A LA LISTE DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

ANNÉE 1926-1927

---

29. Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins : recherches sur l'huile de Cachalot et le Spermaceti. (En collaboration avec M[lle] M. TH. FRANÇOIS.) *C. R. Ac. des Sc.*, t. **182**, p. 497 (1926); *Bull. Mus. H. N.*, t. **32**, p. 243 à 250 (1926); *Bull. Soc. chim. biol.*, t. **9**, p. 117 à 126 (1926).

30. Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins. Recherches sur l'huile de Calmar, *Todarus sagittatus*, Lk. (En collaboration avec M. Henri CANAL.) *C. R. Ac. des Sc.*, t. **183**, p. 152 à 156 (1926).

31. Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins. — Sur les alcools aliphatiques saturés de l'huile de Cachalot et du Blanc de baleine. (En collaboration avec M[lle] M. TH. FRANÇOIS.) *C. R. Ac. des Sc.*, t. **183**, p. 663 (1926).

32. Sur l'huile d'un cétacé zyphioïde : le Mesoplodon bidens, Sowerby. (En collaboration avec M. Henri CANAL.) *C. R. Ac. des Sc.*, t. **183**, p. 1083 (1926).

33. Sur une source nouvelle et abondante de trilaurine : la graine de *Mahuba*, *Acrodiclidium Mahuba*, A. J. Sampaïo, de la famille des Lauracées. *C. R. Ac. des Sc.*, t. **184**, p. 227 (1927).

35. Action du ricinoléate de sodium sur les bactéries et les toxines. (En collaboration avec MM. Arnold NETTER, CÉSARI et COTONI.) *C. R. des Séances de la Soc. de Biol.*, t. 96, p. 184 (1927).

36. Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins. Recherches sur le Squalène et le Spinacène. (En collaboration avec M. Henri CANAL.) *Ann. de Chim.* [10e S.], t. 7, p. 59 à 113 (1927).

37. Etude de diverses huiles de pépins de raisin de France et d'Algérie. (En collaboration avec M. Henri CANAL.) Communication présentée devant la section de chimie du LXe Congrès des Sociétés Savantes de Paris et des départements. *Journal Officiel* du 20 avril 1927, p. 4399. Mémoire en cours d'impression aux *Annales de l'Office National* des Combustibles liquides, deuxième fascicule de l'année 1927.

38. Etude d'une huile du groupe chaulmoogrique retirée de la graine de *Gorli*, *Oncoba echinata*, de la famille des Flacourtiacées. (En collaboration avec M. Daniel JOUATTE.) Voir page 11.

39. Sur les variétés et les quantités d'huile que l'on peut extraire du corps d'un dauphin. Communication présentée devant la Ve section du Xe Congrès des pêches et industries maritimes à Alger, avril 1927. Société de Chimie biologique, séance du 17 mai 1927.

40. Relations entre le développement du foie et celui des glandes sexuelles chez quelques poissons cartilagineux. *C. R. Ac. des Sc.*, t. 184, p. 901 (1927).

CONFÉRENCES

41. L'huile de pépins de raisin. Conférence faite devant la Société nationale d'Encouragement à l'Agriculture et devant la Société des chimistes experts. *Revue de Viticulture*, t. 115, p. 392 (1927) et *Annales des Falsifications et des Fraudes*, t. 19, p. 182 à 392 (1927).

42. Les Fraudes et le Progrès. Conférence faite devant la Société des chimistes experts. *Annales des Falsifications et des Fraudes*, t. 19, p. 323 et 514 (1927).

RÉSUMÉ DES TRAVAUX

Pendant l'année 1926 et pendant la partie écoulée de l'année 1927 (janvier à mai), j'ai continué mes recherches sur la chimie de corps gras en collaboration avec trois élèves : M[lle] M. TH. FRANÇOIS, M. Henri CANAL et M. Daniel JOUATTE. Nos efforts ont porté sur l'étude de diverses huiles d'animaux marins : Huile de Cachalot, huile de Mésoplodon bidens, graisse de Calmar, huiles de foies de squales, et sur deux huiles végétales: l'huile de pépins de raisin et l'huile de Gorli.

HUILES D'ANIMAUX MARINS (1).

Huiles de Cachalot et Spermaceti [29].

Dans un travail publié en collaboration avec M[lle] FRANÇOIS, nous avons étudié les caractères des huiles que l'on peut retirer des diverses parties du corps du Cachalot, *Physeter macrocephalus*, Lacépède. Les directeurs d'une entreprise hispano-norvégienne de chasse à la baleine ont bien voulu nous envoyer des échantillons d'huile de la cavité cranienne, dite « organe du blanc », d'huile de lard et d'huile retirée par coction de la chair musculaire. Ces matériaux nous ont permis d'éclaircir définitivement une question depuis longtemps controversée. Certains auteurs affirmant que les huiles retirées du corps du Cachalot sont constituées exclusivement par des éthers-sels d'acides gras et d'alcools non saturés (cires liquides), nous avons établi que les glycérides n'en sont jamais absents, quelle que soit la partie du corps d'où elles proviennent. Nous avons retiré, en effet, 1,8 % de glycérine de l'huile de tête, 1,3 % de l'huile de lard et 5,5 % de l'huile de chair musculaire, teneurs qui correspondent d'une manière approchée à 18 %, 13 % et 55 % de glycérides Il est intéressant de constater que les graisses des parties profondes du corps diffèrent très sensiblement de celles des parties péri-

(1) Les chiffres entre crochets, à la suite d'un titre, indiquent les numéros de la liste chronologique des mémoires se rapportant au sujet traité.

phériques ou de celles du vaste réservoir qu'est l'organe du blanc.

Le *spermaceti* lui-même, matière solide que laisse déposer par refroidissement l'huile de tête et l'huile de lard, n'est pas, comme on l'admet généralement, composé exclusivement d'un mélange de palmitate de cétyle et de stéarate d'octodécyle. Nous avons montré qu'il fournit environ 0,7 °/₀ de glycérine à la saponification, quantité qui correspond sensiblement à une teneur en glycérides de 7 °/₀.

Alcools aliphatiques saturés retirés de l'huile de Cachalot et du blanc de baleine [31].

En 1854, Heintz avait cru pouvoir affirmer que le blanc de baleine contient quatre alcools saturés différents : l'alcool dodécylique, $C^{12}H^{26}O$; l'alcool tétradécylique, $C^{14}H^{30}O$, l'alcool hexadécylique, $C^{16}H^{34}O$ et l'alcool octodécylique $C^{18}H^{38}O$.

Après avoir oxydé le mélange des alcools totaux du blanc de baleine par la chaux potassée, il avait retiré des produits de la réaction, les acides laurique $C^{12}H^{24}O^2$, myristique, $C^{14}H^{28}O^2$, palmitique, $C^{16}H^{32}O^2$ et stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, et il avait conclu que chacun d'eux provient de l'action du réactif sur l'alcool correspondant. Son opinion ne fut pas admise par la plupart de ses contemporains, tout au moins en ce qui concerne les alcools dodécylique et tétra-écylique ; les faibles quantités d'acide myristique et d'acide laurique retrouvées pouvant, disait-on, provenir de la destruction partielle d'autres molécules par l'action d'un réactif aussi violent que la chaux potassée.

Nos recherches confirment une partie des déductions de Heintz. Du mélange d'alcools qui existent dans l'huile de spermaceti, nous avons retiré les alcools saturés par cristallisation ; ils ont été transformés ensuite en éthers acétiques et distillés sous pression réduite. Dans les produits de tête, nous avons réussi à déceler la présence d'alcool tétradécylique $C^{14}H^{30}O$ que nous avons caractérisé par son point de fusion et par celui de sa phényluréthane. L'alcool tétradécylique préparé synthétiquement par réduction du myristate d'éthyle nous a servi de terme de comparaison pour établir d'une manière indiscutable l'identité de l'alcool retiré de l'huile de spermaceti.

La même technique appliquée aux alcools du blanc de baleine nous a permis de reconnaître que l'alcool tétradécylique est aussi au nombre de ses constituants.

En aucun cas, nous n'avons trouvé d'alcool dodécylique $C^{12}H^{26}O$.

Alcools non saturés. — L'alcool oléylique $C^{18}H^{36}O$ existe en assez grande abondance dans l'huile de Cachalot. Nous avons entrepris son étude et celle de ses dérivés. Ces recherches sont déjà assez avancées et feront très prochainement l'objet d'une ou plusieurs Notes.

Étude de l'huile de Mesoplodon bidens, Sowerby.

(En collaboration avec M. Henri Canal [32].)

Le *Mesoplodon bidens*, Sowerby, est un cétodonte assez proche parent du Cachalot, mais de taille plus petite : il appartient à la famille des Zyphioïdés, très voisine de celle des Physeteridés. Depuis qu'il a été décrit pour la première fois en 1800, il n'en a été capturé que 38 individus qui ne sont d'ailleurs pas tous rapportés à la même espèce.

Celui dont nous avons étudié l'huile s'était échoué en 1908 à Saint-Vaast-la-Hougue. M. le Professeur Anthony qui en fit la description anatomique avait pris soin de préparer un échantillon d'huile de lard qu'il a obligeamment mise à notre disposition. Contrairement à toute attente, elle s'était fort bien conservée; bien que sa préparation remontât à dix-huit ans, elle n'était ni rance, ni acide.

Nous avons reconnu que, par ses propriétés et sa composition chimique, l'huile de lard de *Mesoplodon bidens* se rapproche beaucoup de l'huile de lard de Cachalot. Nous en avons retiré 51 °/₀ de matières insaponifiables et 49 °/₀ d'acides gras. Les eaux résiduaires de la saponification contenaient une petite quantité de glycérine correspondant à 0,70 °/₀ du poids de l'huile (présence de glycérides dans la proportion de 7 °/₀ environ).

Les matières insaponifiables sont constituées exclusivement par un mélange d'alcool cétylique $C^{16}H^{34}O$ (25 °/₀ des alcools totaux) et d'alcool oléylique $C^{18}H^{36}$ (75 °/₀).

Les acides gras contiennent 1 à 1,5 °/₀ d'un acide de faible

poids moléculaire, d'odeur forte et désagréable dont les propriétés correspondent assez bien à celle d'un acide isopélargonique $C^9H^{18}O^2$. Aucun acide semblable n'avait encore été trouvé dans les corps gras animaux ou végétaux. En fait d'autres acides saturés, nous n'avons trouvé que de l'acide palmitique et de l'acide stéarique en faible quantité d'ailleurs.

Les acides non saturés sont à peu près exclusivement constitués par des acides monoéthyléniques. L'acide physétoléique, $C^{16}H^{30}O^2$ paraît absent ou n'existe qu'en quantité très faible; les acides oléique, $C^{18}H^{34}O^2$, gadoléique, $C^{20}H^{38}O^2$ et érucique $C^{22}H^{42}O^2$, sont les constituants du mélange et parmi eux l'acide oléique domine.

En résumé, l'huile de *Mesoplodon bidens* ressemble beaucoup à l'huile de spermaceti, mais au lieu du physétoléate d'oléyle, c'est l'oléate d'oléyle qui en est le constituant principal.

Il convient d'insister sur l'intérêt que présente la composition des huiles de cétacés du groupe des Cétodontes. Ces animaux sont certainement d'origine très ancienne; on les considère comme « des fossiles vivants ». La composition chimique de leur graisse permet de jeter quelque lumière sur la physiologie d'un groupe d'animaux disparus, chez lesquels les « lipides » étaient sans doute profondément différents de ceux des animaux d'origine plus récente.

Étude de la graisse de Calmar, Todarus Sagittatus, Lk.

(En collaboration avec M. Henri Canal [30].)

L'étude des huiles de Cachalot nous avait amenés à émettre l'hypothèse que les caractères chimiques qui les distinguent si nettement des autres corps gras proviennent peut-être des graisses contenues dans les céphalopodes géants dont il fait, dit-on, sa nourriture exclusive. Pour vérifier cette hypothèse, il serait nécessaire que les chasseurs baleiniers pussent conserver le contenu stomacal des animaux qu'ils capturent. Nous avons essayé de tourner la difficulté en étudiant la graisse de céphalopodes de moindre taille. Nous avons choisi pour cela le Calmar qui est couramment vendu sur certains marchés de Paris.

Sans entrer dans le détail, nous nous contenterons d'indiquer ici les résultats de nos recherches :

Le Calmar n'accumule pas de graisses de réserve dans son

organisme; il paraît, au contraire, transformer en substance musculaire celles qu'il trouve dans ses aliments, le contenu stomacal des animaux examinés était en effet beaucoup plus riche en graisse que les autres parties du corps. Celles-ci n'en contenaient que fort peu, les très faibles quantités qui en furent extraites étaient constituées par des éthers de la cholestérine associés à une faible proportion de glycérides.

Nous n'avons trouvé aucun alcool aliphatique saturé ou non dans la graisse de Calmar.

En raisonnant par analogie entre les petits céphalopodes et leurs congénères de grande taille, on peut inférer, avec assez de vraisemblance, que le cachalot imprime lui-même aux graisses dont son organisme est si riche les caractères particuliers qui en font une classe à part parmi les corps gras.

Recherches sur les carbures d'hydrogène des huiles de foie de squales.

(En collaboration avec M. Henri Canal [36].)

Ces recherches sont la continuation de celles dont nous avions déjà consigné les premiers résultats dans une Note parue aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* en 1925 [22].

Nous avons extrait les carbures d'hydrogène contenus dans l'huile de foie de trois sortes de squales : le Pèlerin, *Cetorhinus maximus* Günner, la Liche ou Gatte, *Scymnus lichia*, Müller et Henlé, et le Centrophore granuleux, *Centrophorus granulosus*, Müller et Henlé.

Comme nous l'avions déjà établi, les carbures fortement non saturés de ces huiles ne sont pas constitués par une seule espèce chimique mais par un mélange. Le développement que nous avons donné à ces recherches nous a amenés à en exposer les résultats dans un assez long mémoire paru aux *Annales de Chimie*. Nous nous contenterons d'en indiquer les conclusions.

La seule réaction qui a servi jusqu'ici à caractériser les carbures d'hydrogène fortement non saturés des huiles de foie de squales consiste à faire réagir sur eux les hydracides HCl et HBr avec lesquels ils fournissent des produits d'addition cristallisés. Les premiers auteurs qui l'ont utilisée ont admis, sans en faire la preuve, que les combinaisons obtenues proviennent de l'addition intégrale de tout le réactif que les carbures d'origine seraient

théoriquement susceptibles de fixer et qu'elles représentent des espèces chimiques pures.

Des recherches minutieuses et patientes nous ont permis d'établir que ces deux hypothèses sont inexactes. Nous avons reconnu, en effet, qu'il est possible, en se plaçant dans des conditions déterminées, de fixer encore une certaine quantité d'hydracide sur les combinaisons cristallisées, chlorhydrates et bromhydrates, qu'avaient obtenues avant nous les chimistes japonais et anglais, TSUJIMOTO et CHAPMAN.

En ne poussant point la réaction jusqu'à son terme, ils furent amenés à attribuer à ces carbures une formule inexacte. Nous avons montré que l'on avait affaire à des composés dont la condensation est moindre qu'on ne l'avait supposé et que la formule $C^{28}H^{46}$ est vraisemblablement plus proche de la vérité que la formule $C^{30}H^{50}$ précédemment adoptée. Nous estimons même que la formule véritable doit être $C^{27}H^{44}$, formule qui rattache étroitement ces carbures à la cholestérine. Les résultats de recherches en cours nous permettront, croyons-nous, d'apporter prochainement des arguments d'une réelle valeur à l'appui de cette opinion.

Nous avions été les premiers à reconnaître que les bromhydrates cristallisés obtenus à partir des carbures bruts des huiles de foies de *Cetorhinus maximus* et de *Scymnus Lichia* ne sont pas des espèces chimiques pures et qu'on peut arriver à les dédoubler en deux composés de point de fusion différent et dont la teneur en halogène est plus élevée pour le composé à point de fusion le plus bas. Nous avons vérifié à nouveau le même fait sur les carbures retirés de l'huile de foie de *Centrophorus granulosus*.

Si, comme on l'avait cru jusqu'ici, ces halohydrates provenaient de la fixation intégrale de tout le réactif qui peut être fixé sur les carbures dont ils proviennent, la seule interprétation qu'il conviendrait de donner à nos analyses, c'est que nous sommes en présence de deux composés homologues difficiles à séparer. Le postulat de la chlorhydratation et de la bromhydratation complète étant, comme nous l'avons démontré, inexact, il est possible qu'on ait affaire à un mélange de composés isomères dont l'un serait plus difficile à chlorhydrater ou bromhydrater que l'autre. Pour des raisons qui sont indiquées dans notre mémoire et dont l'exposé nous entraînerait trop loin, cette

seconde interprétation nous paraît, pour l'instant, préférable à la première, mais des recherches nouvelles sont nécessaires pour établir d'une façon certaine quelle est la plus conforme à la réalité.

Nous poursuivons l'étude de ces intéressants composés; le Comité scientifique de l'Office national des combustibles liquides a bien voulu nous renouveler, pour l'année 1927, le crédit qui nous avait déjà été accordé en 1925 et en 1926 pour faciliter nos travaux.

Relations entre le développement du foie et celui des glandes sexuelles chez quelques poissons cartilagineux [40].

Pendant les vacances de 1926, j'ai fait un séjour de deux mois au laboratoire maritime du Collège de France à Concarneau pour y préparer une série d'échantillons d'huiles d'animaux marins d'origine certaine. J'ai pu, de la sorte, enrichir notablement ma collection qui s'est trouvée accrue de plus de 25 sortes nouvelles d'huiles ou graisses. Certains échantillons, très copieux, constituent de précieux matériaux d'étude pour des recherches à poursuivre ou à entreprendre dans un prochain avenir. Ils proviennent tous d'organes frais recueillis soit à Concarneau, soit au port de pêche de Lorient.

En préparant ces diverses huiles j'ai pu faire un certain nombre de remarques intéressant la physiologie de quelques animaux; j'ai reconnu notamment que chez les plagiostomes, le développement du foie et l'importance des réserves adipeuses qu'il contient semblent être en relation étroite avec le développement et l'état fonctionnel des glandes sexuelles. Chez les jeunes, la fonction adipogénique du foie semble rester, le plus souvent, latente jusqu'à la maturité sexuelle; chez les adultes, le foie des mâles est en général plus petit et moins riche en graisse que celui des femelles, tout particulièrement quand celles-ci sont en gestation d'œufs.

Les observations analogues que nous avons pu trouver sont fort rares. Deux seulement avaient déjà été faites en 1912 au laboratoire de physiologie de la Station zoologique de Naples. Des particularités semblables semblent exister aussi chez les

poissons osseux, il est probable qu'elles pourront être mises à profit pour préparer des huiles de foies de poissons riches en vitamines.

Sur les qualités et les quantités d'huile que l'on peut extraire du corps d'un dauphin [39].

Pendant la saison de pêche du Germon ou thon blanc, un certain nombre de têtes de dauphin sont rapportées à Concarneau par les pêcheurs thonniers pour toucher la prime payée par l'Inscription maritime; les delphinidés étant officiellement, reconnus comme des animaux nuisibles. Le corps de l'animal représente en outre un appréciable ravitaillement en viande fraîche pour l'équipage des dundees thonniers qui ne mangent que du poisson.

J'ai profité de mon séjour à Concarneau pour préparer une petite provision d'huiles de dauphin de qualités diverses et fixer d'une manière certaine les quantités moyennes que peut fournir le corps d'un de ces animaux. Les renseignements que l'on trouve, assez rarement d'ailleurs, dans les ouvrages spéciaux, sur ce sujet, sont contradictoires et souvent fantaisistes. J'ai reconnu qu'un dauphin pesant de 80 à 90 kilos fournit en moyenne :

1° 125 à 150 grammes d'huile provenant d'une sorte de substance médullaire contenue dans les deux extrémités creuses de l'os maxillaire inférieur. Cette huile est la plus estimée des huiles de graissage et trouve, dit-on, acquéreur à un prix extraordinairement élevé. Sa composition chimique est encore très mal connue ;

2° Environ 500 grammes d'une huile très riche en acide phocénique provenant de la masse adipo-fibreuse frontale que les Anglais désignent sous le nom de « melon » et dans laquelle vient s'ouvrir l'évent, orifice respiratoire nullement assimilable au nez des autres mammifères, les delphinidés paraissant dépourvus de tout organe olfactif;

3° Environ 6 à 7 kilos, suivant le cas, d'huile de lard beaucoup moins riche en acide phocénique que l'huile de « melon ».

Les matériaux abondants dont j'ai pu profiter me permettront, je l'espère, d'apporter une contribution nouvelle à la connaissance de ces huiles,

RECHERCHES SUR LES HUILES ET GRAISSES VÉGÉTALES

Etude d'une huile du groupe chaulmoogrique retirée de la graine de Gorli, Oncoba Echinata, Oliver, *de la famille des Flacourtiacées.*

(En collaboration avec M. Daniel JOUATTE [38].)

Ce travail fait l'objet d'une Thèse de Doctorat de l'Université de Paris que mon élève, M. Daniel JOUATTE, soutiendra avant la fin de la présente année scolaire. Il est actuellement à l'impression, un résumé en sera publié dans le *Bulletin des Sciences pharmacologiques* sous sa signature et la mienne.

Nous avons entrepris l'étude de cette huile parce qu'elle est, jusqu'ici, la seule de son espèce qui ait été rencontrée sur le territoire de l'Afrique Occidentale. Les graines dont on l'extrait sont relativement faciles à se procurer et difficiles à confondre avec celles d'espèces voisines, inconvénient fréquemment observé pour les graines d'Hydnocarpus ou de Taraktogenos (Chaulmoogra) qui, nous viennent de l'Inde.

Nous avons soumis l'huile concrète de GORLI, préparée au laboratoire, à des cristallisations méthodiques dans le but d'en extraire les glycérides solides. La très haute teneur de cette huile en acide chaulmoogrique (80 °/₀) laissait espérer qu'on obtiendrait assez facilement la trichaulmoogrine par ce procédé. Malgré une longue persévérance nous n'avons pu y réussir. Nous avons tourné la difficulté en éthérifiant la glycérine par l'acide chaulmoogrique pur, facile à extraire des acides gras de l'huile de GORLI. Nous avons déterminé les principales propriétés physiques et chimiques de ce glycéride qui n'avait encore jamais été décrit.

Des acides gras de la même huile nous avons pu extraire une petite quantité d'acide palmitique acide dont la présence avait échappé aux chimistes anglais qui examinèrent les premiers l'huile de GORLI.

Enfin, et c'est là la partie la plus importante de notre travail, nous avons extrait de l'huile de GORLI un acide liquide possé-

dant le pouvoir rotatoire et auquel nous avons donné le nom d'acide gorlique. Ses principales propriétés chimiques en font un acide de formule $C^{18}H^{30}O^{2}$, appartenant au même groupe que les acides chaulmoogrique et hydnocarpique, mais possédant une liaison éthylénique supplémentaire. Nous avons préparé les sels de cuivre, de baryum, de magnésium et de lithium de cet acide, aucun d'eux n'a pu être obtenu cristallisé. Un seul dérivé organique, l'amide gorlique, a été obtenu cristallisé, il nous a permis de caractériser plus nettement ce nouveau composé dont l'étude sera poursuivie.

Dans une Note préliminaire [24] présentée à l'Académie des Sciences en 1925, j'avais annoncé l'existence probable d'un groupe d'acides liquides appartenant à la série des acides chaulmoogrique et hydnocarpique. En collaboration avec M. Jouatte j'ai réussi à isoler et à décrire l'un d'eux, je crois pouvoir affirmer dès maintenant qu'il en existe un deuxième dans une huile d'Hydnocarpus de l'Inde.

Etude des diverses huiles de pépins de raisin de France et d'Algérie.

(En collaboration avec M. Henri CANAL [37].)

De 1919 à 1923, j'avais enregistré dans plusieurs Notes les résultats de recherches entreprises sur les huiles de pépins de raisin. Les circonstances m'avaient amené à suspendre, pour un temps, ce travail. Je l'ai repris au cours des années 1926 et 1927, par les soins de l'Office des combustibles liquides et sur l'initiative de M. le professeur VIALA, inspecteur général de l'Agriculture.

Le but poursuivi était de déterminer quelles sont les variétés de pépins de raisin susceptibles de fournir des huiles de propriétés lubrifiantes analogues à celle de l'huile de ricin (1). Nos recherches constituent une vaste enquête dont le but a été de déterminer les principaux caractères physiques et chimiques d'un

(1) Le nombre des variétés à examiner étant considérable, une partie de cette enquête fut confiée à d'autres chimistes : M. CARRIÈRE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier, et M. Margaillans de l'Institut technique de la Faculté des Sciences de Marseille.

grand nombre de variétés d'huiles de pépins de raisin fournies par les cépages cultivés en France ou en Algérie. Quarante-six sortes de graines nous furent envoyées des principales régions viticoles; elles ont été soigneusement triées au laboratoire, et dégraissées par l'éther de pétrole. Les différentes huiles obtenues représentent une importante collection à laquelle sont venus s'ajouter les échantillons antérieurement préparés et ceux que nous ont fournis les coopératives de distillation qui fabriquent industriellement l'huile de pépins de raisin.

Cette fois encore nous avons reconnu l'extrême variabilité de ces huiles. La teneur des graines en corps gras est déjà, à elle seule, très significative; elle peut varier de 6,5 °/₀ à 21 °/₀. La qualité n'est pas moins variable. Sans entrer dans de trop longs détails, je dirai seulement que nous avons pu ramener à trois types différents les huiles que nous avons obtenues :

1° Un type d'huiles se rapprochant des huiles de colza par leur indice de saponification, mais s'en écartant par un indice d'iode plus élevé;

2° Un type d'huiles apparentées à l'huile de ricin par leur indice d'acétyle relativement élevé, mais qui ne sont guère, par ce caractère, que des tiers ou des quarts de ricin. Elles proviennent toujours de cépages croissant sous des climats très chauds, Algérie notamment;

3° Un type d'huiles demi-siccatives semblables à l'huile d'œillette et utilisables dans l'industrie des peintures. Ce sont celles qui sont les plus nombreuses.

En reprenant nos recherches sur l'huile de pépins de raisin, nous avions espéré que certains cépages pourraient fournir des huiles dont les propriétés lubrifiantes seraient semblables à celles de l'huile de ricin; cette opinion était basée sur le témoignage de deux chimistes étrangers, l'un Autrichien, Horn, l'autre Italien, Paris, qui, à vingt ans de distance, en 1891 et en 1911, ont affirmé qu'il existe des huiles de pépins de raisin de densité 0,960 et d'indice d'acétyle atteignant ou dépassant 150. Ces huiles doivent être fort rares.

La perspective avantageuse qui laissait entrevoir la possibilité de remplacer par un sous-produit de la viticulture resté longtemps sans emploi, une huile que nous achetons presque entièrement à l'étranger, sous forme de graines de ricin, ne se réalisera pas. Nos recherches auront toutefois permis d'établir que si les

huiles de pépins de raisin ne peuvent pas remplacer l'huile de ricin, il en est cependant qui pourront prendre à côté d'elle une place honorable comme produit lubrifiant.

Sur la graisse retirée de la graine de Mahuba, source nouvelle et abondante de trilaurine [33].

Les sources de glycérides dans lesquels la glycérine est entièrement éthérifiée par un même acide gras sont assez rares ; c'est à tort que l'on imprime dans de nombreux ouvrages que les graisses sont constituées par un mélange en proportions variables de ces glycérides ; à mesure que nos connaissances sur la nature chimique des corps gras progressent, on reconnaît, au contraire, que les glycérides mixtes sont bien plutôt la règle que l'exception. Les sources de glycérides homogènes sont donc intéressantes à signaler lorsqu'on en trouve.

J'avais retiré en 1920 d'une graine brésilienne, encore inconnue en Europe, et désignée sous le nom de graine de Mahuba, une graisse à peu près entièrement constituée par de la trilaurine mélangée à une certaine proportion d'une substance balsamo-résineuse. Cette graine confiée à un botaniste distingué en vue d'en faire la détermination ne put être rapportée à aucune espèce végétale connue. L'opinion fut cependant émise qu'il devait s'agir d'une graine provenant d'un arbre du genre Bassia de la famille des Sapotacées, bien que ce genre n'ait jamais été signalé dans l'Amérique du Sud. Au contraire, la composition chimique du suif de Mahuba me portait à croire qu'il devait s'agir d'une graine appartenant à une plante de la famille des Lauracées. Pendant plusieurs années, cette question resta pendante. Un nouvel échantillon m'est parvenu dernièrement du Brésil avec l'indication de son origine botanique : *Acrodiclidium Mahuba* Sampaïo, de la famille des Lauracées, arbre découvert seulement en 1917 dans la forêt vierge du bassin de l'Amazone.

Ce menu fait montre que les caractères fournis par la composition chimique d'une graine peuvent constituer un élément d'identification parfois aussi utile que les caractères botaniques eux-mêmes.

Action du ricinoléate de sodium sur les bactéries et les toxines [35].

M. le professeur Arnold Netter était venu me demander l'année dernière de lui préparer une petite provision de ricinoléate de soude aussi pur qu'il serait possible de l'obtenir. Il désirait utiliser ce composé dans une série d'expériences bactériologiques.

En combinant les deux méthodes dont les chimistes organiciens disposent pour purifier leurs produits, distillation fractionnée sous très basse pression et cristallisation, j'ai pu simplifier beaucoup la préparation du ricinoléate de sodium pur en évitant de passer par le sel de baryum comme on l'avait fait jusqu'ici. M. le professeur Netter a bien voulu associer mon nom au sien et à celui de ses autres collaborateurs lorsqu'il a publié les résultats de son travail.

30434. — L. Maretheux, imp., 1, rue Cassette, Paris. — 1927.